

УДК 620.193

**Е.К. Севидова, И.И. Степанова, Н.В. Рязанова-Хитровская****КОРРОЗИОННО – ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ПОВЕДЕНИЕ ИЗНОСОСТОЙКИХ НАНОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ПОКРЫТИЙ В РАСТВОРЕ NaCl****Национальный технический университет «Харьковский политехнический институт»**

*Проведены исследования коррозионно-электрохимической активности нанокристаллических ( $d \sim 15-25$  нм) покрытий TiN на подложке из стали 12X18H10T в 3%-ом растворе NaCl. Установлено, что в диапазоне толщин 1...8 мкм покрытия, сформированные вакуумным методом, имеют сквозные дефекты. Анодная активность системы подложка-покрытие зависит от толщины TiN и давления азота, влияющего на уровень остаточных напряжений в них.*

**Введение**

Основное применение в науке и технике нанокристаллические покрытия находят благодаря своим уникальным физико-механическим свойствам, обеспечивающим деталям и инструментам высокие функционально-эксплуатационные характеристики, в том числе износостойкость. Перспективным может быть использование таких покрытий на объектах, одновременно подвергающихся воздействию механических и коррозионно-химических факторов (детали химического машиностроения и фармацевтического оборудования, компоненты газотурбинной техники и т.д.) Эффективность использования покрытий будет зависеть от их коррозионно-защитных свойств, о которых на сегодняшний день сведения носят ограниченный и зачастую противоречивый характер (1).

В настоящей работе проведена оценка коррозионно-электрохимического поведения нанокристаллических покрытий TiN ( $d \sim 15-25$  нм) на подложке из стали 12X18H10T в зависимости от условий их формирования.

**Методика экспериментов**

Осаждение покрытий производилось с использованием вакуумно-дуговым методом с использованием прямолинейного источника фильтрованных потоков катодной плазмы, разработанного в НИИ ХФТИ [2].

В качестве потенциально значимого фактора выбрано давление азота  $P_{N_2}$ .

Величину кристаллитов сформированных покрытий ( $d \sim 15-25$  нм) оценивали рентгенографическим методом по области когерентного рассеивания (ОКР). Толщину покрытий определяли на микроинтерферометре МИИ4.

Коррозионно-защитные свойства покрытий исследовали электрохимическим методом путем снятия анодных поляризационных кривых (АПК) и измерения потенциалов коррозии. В качестве коррозионной среды использовали 3%-ый раствор хлорида натрия (NaCl). Значения потенциалов приведены относительно хлоридсеребряного элект-

рода.

**Обсуждение результатов**

Анализ значений  $E_{кор}$  (см. табл.) не позволяет сделать однозначный вывод о влиянии азота на коррозионно-электрохимическую активность исследуемых образцов. Можно отметить относительно «улучшенные» показатели, т.е. более положительные величины потенциалов для группы покрытия, нанесенных при давлении 0,13 Па. Но в общем случае изменение  $E_{кор}$  носит нерегулярный характер. Различные значения  $E_{кор}$  в рамках серии образцов с одинаковым параметром  $P_{N_2}$  свидетельствуют о пористости (дефектности) напыленных слоев в диапазоне исследуемых толщин (1...8 мкм) и влиянии материала подложки – нержавеющей стали на формирование интегральной величины потенциала коррозии.

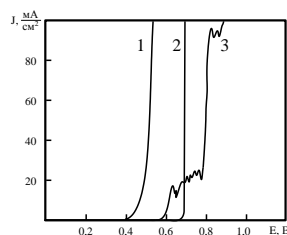
*Таблица – Влияние давления азота при осаждении покрытий на потенциалы коррозии*

$P_{N_2}$ Па	h мкм	$E_{кор}$ , В, через $\tau$ , час		
		0,5	1,0	120
0,04	6,0	0,01	-0,14	-0,09
	3,3	-0,19	-0,19	-0,15
	1,2	-0,19	-0,19	-0,20
0,13	8,0	0,08	0,05	0,03
	3,6	-0,14	-0,14	-0,10
	1,4	-0,12	-0,05	-0,01
0,28	6,9	-0,24	-0,21	-0,11
	3,4	-0,21	-0,24	-0,20
	1,5	-0,1	—	0,11

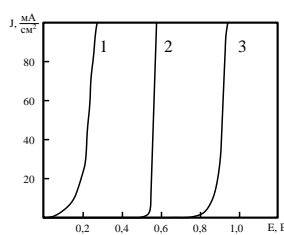
Сравнение поляризационных кривых (рис.) показывает, что на исследуемых образцах происходят различные по природе окислительные процессы. С учетом пористости внешних слоев и термодинамических характеристик, входящих в систему

субстанций – 12X18H10T и TiN, рост анодного тока может быть связан как с образованием оксидов различного состава  $>0$ , на стали и TiN, так и активным растворением в виде хлоридов (питтинговым

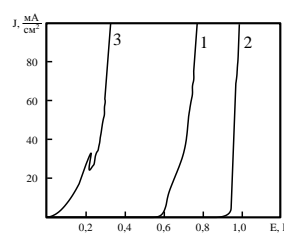
пробоем). При потенциалах 82В (н.в.э.) в растворе NaCl термодинамически возможна также параллельная реакция выделения кислорода.



а



б



в

Рисунок. Анодные поляризационные кривые образцов с покрытиями TiN в диапазоне 5 толщин 1,2 юю1,8 мкм (а), 3,3...3,6 мкм (б) и 6,9...8,0 мкм (в), сформированных при различном давлении азота (Па): 1- 0,04; 2- 0,13; 3 -,28

При относительно малых и средних толщинах покрытий (рис. а и б) наблюдается корреляция между давлением и электрохимической активностью образцов – она падает с ростом  $P_{N_2}$ . Для диапазона толщин порядка 6...8 мкм такой порядок нарушается (см. в), что, вероятно, связано с формированием при  $P_{N_2} = 0,28$  Па сравнительно больших внутренних напряжений сжатия в покрытии [3] и, соответственно, растяжения в подложке, проявляющихся активацией анодных процессов в порах покрытий. Лучший результат по коррозионно-защитным свойствам при максимальных толщинах был зафиксирован для образца 2 (рис. в), с покрытием, сформированным при  $P_{N_2} = 0,13$  Па. Характерный подъем (скачок) анодного тока, связанный с питтингообразованием, начинается при потенциалах  $> 0,8$ В. С учетом также повышения показателей износостойкости такого варианта покрытия, зависящего от сочетания его толщины, твердости, внутренних напряжений и адгезионной прочности [4]. Этот параметр можно принять как рациональный для синтеза высокопрочных и одновременно коррозионностойких покрытий.

### Заключение

Коррозионно-электрохимическая активность и соответственно защитные свойства нанокристаллических покрытий TiN, зависит от их сплошности, которая, в основном, определяется толщиной, и факторов формирования, в том числе давления азота, влияющих на уровень остаточных напряжений в них.

### Список литературы:

1. Андреевский Р.А. Роль размерных эффектов в реакциях взаимодействия наноструктурных материалов с окружающей средой // Физикохимия поверхности и защита материалов. – 2013. – Т. 49. – №5. – С. 491-504.
2. Васильев В.В., Стрельницкий В.Е. Способ транспортировки с фильтрованием от макрочастиц вакуумнодуговой катодной плазмы и устройство для его осуществления // Патент России № 2507305, 20.02.2014, приоритет 01.09.2011.
3. Решетняк В.Н., Стрельницкий В.Е. Синтез упрочняющих наноструктурных покрытий // Вопросы атомной науки и техники. – 2008. – № 2. – С. 119-130.
4. Akkya, V.V. Vasyliov, E.N. Kazmanli, M Urgent Structure and properties of TiN coatings produced with PIII&D technique using high efficiency rectilinear filter cathodic arc plasma// Surface & Coatings Technology, 236(2013) 332-340.

### CORROSION-ELECTROCHEMICAL BEHAVIOUR OF WEARPROOF NANOKRISTALLICHESKY COVERINGS IN THE SOLUTION NaCl

E.K.Sevidova, I.I.Stepanova

The corrosion-protective properties of noncrystalline coatings of TiN (a - 15... 25 nanometers) concerning to the substrate of stainless steel 12X18H10T was studied in a 3 % solution of NaCl using electro-chemical method. It is shown that in the range of the thickness - 1-8 micron coatings formed by vacuum-arc method are porous, and their protective properties mainly depend on the thickness and the factors which affect the level of residual stresses in them - the deposition rate and the reaction gas pressure.

Key words: nanocrystalline coatings, titanium nitride, protective properties, corrosion resistance, electrochemical activity.